

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-509653

第6部門第2区分

(43) 公表日 平成6年(1994)10月27日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
G 0 2 F 1/13	5 0 0	9225-2K	
C 0 9 K 9/02		Z 7188-4H	
19/02			
19/38		9279-4H	
G 0 2 F 1/35	5 0 4	9316-2K	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願平2-500251
 (86) (22) 出願日 平成1年(1989)11月24日
 (85) 翻訳文提出日 平成3年(1991)5月27日
 (86) 国際出願番号 PCT/GB89/01415
 (87) 国際公開番号 WO90/06535
 (87) 国際公開日 平成2年(1990)6月14日
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LU, NL, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CM, GA, ML, MR, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, CH, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, LK, LU, MC, MG, MW, NL, NO, RO, SD, SE, SU, US

(71) 出願人 インテルプロップ コーポレーション
 パナマ共和国, パナマ 5, アバルタド
 5246, カレ エルビラ メンデス ナンバ
 ー10, エディフィシオ パンコ ド ブラ
 ジル

(71) 出願人 ワーナー, マーク
 英国, ケンブリッジ シービー3 9ジェ
 イキュー, エルティスレイ アベニュー,
 58

(72) 発明者 ワーナー, マーク
 英国, ケンブリッジ シービー3 9ジェ
 イキュー, エルティスレイ アベニュー,
 58

(74) 代理人 弁理士 鈴木 守三郎

(54) 【発明の名称】 大きな非線形の光学的性質を示す物質

(57) 【要約】

平成2年12月1日前の出願であるので、条約に定める
 要約の翻訳文の提出が義務づけられていないため、要約
 及び選択図は掲載しない。

請求の範囲:

- 1) 特定の極性化された電場に対して極めて高度な極性次数を示すネマチック液晶分子、高い非線形の誘電性増大率を有する長い棒状のモノマーよりなり、極性化された場において一つの大きな双極子として共同して作用する、加えられた光学的場(物質の非線形の増大率を促進する)の影響のもとでスイッチし得る素子を構成するのに適する物質。
- 2) この液体が、光密度が高いようにポリマー溶液の形態にある請求項1記載の物質。
- 3) 側鎖(コム)ポリマー液晶よりなる請求項1または2に記載の物質。
- 4) 主鎖(ワーム)ポリマー液晶よりなる請求項1または2に記載の物質。
- 5) ネマチック場による影響を受けた場合、ポリマーに沿って双極子および非線形の要素が誘起される請求項1ないし4の何れかに記載の物質。
- 6) 側鎖の棒が、立体的規則的にポリマーの基幹に結合している請求項3に記載の物質。
- 7) この基幹が、互いに対してある程度の柔軟性を有している請求項6に記載の物質。
- 8) 基幹の成分が、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレートおよび同じ族の関連物質、ポリシロキサンまたはポリ(ジ)メチルシロキサンの一つである請求項3に記載の物質。
- 8) 棒状の側鎖を基幹成分に結合させる物質が、内蔵している双極子が基幹への棒の結合点の方にまたは離れて向いているような物質から選ばれる請求項3記載の物質。メソゲン体として普通に用いられる最も簡単な分子の棒は、明らかに上記の必要条件の両者を満たしている。すなわち棒の末端は化学的に異性され(棒が常に一方と結合し、他とは結合しないことが確かめられる)、双極子能率を内蔵している組成物がある(ネマチック状態にある棒の方向を反転に由来する誘電性緩和の低周波数成分の存在によって証明される)。それ故、古典的な芳香族エステル(およびそれらの変形体)が用いられ、例が式Iで示される。
- 10) ネマチック芳香族エステル側鎖を有するポリメタクリレートよりなる請求項3記載の物質。

成され、有効で迅速かつ損失の少ない非線形の誘電要素を提供する請求項1記載の物質。

- 22) 上記の請求項の何れかに記載された物質から構成される高速光学スイッチング素子。
- 23) 実質的に記載されている請求項1記載の物質の製造法。

- 11) 双極性の補正が四極子の次数のほかに導入され、棒の次数におよびの不完全さの製造を反映して、極性化した誘電性の応答が得られ、それによって大きな増大率を生ずるような、コムポリマーの中のネマチックに配向した側、および側が互いれて結合するポリマーの基幹を含む請求項3記載の物質。
- 12) 双極性の補正が四極子の次数のほかに導入され、曲の次数におよびの不完全さの製造を反映して、極性化した誘電性の応答が得られ、それによって大きな増大率を生ずるような、コムポリマーの中のメソチックに配向した側、および側が互いれて結合するポリマーの基幹を含む請求項3記載の物質。
- 13) 棒状のモノマー順が連続的にスパーサーと連結して、全体として、ある程度の柔軟性を生成し、適当な最終的モノマー双極子能率がある請求項4記載の物質。
- 14) 次の項目を含む、請求項4記載の物質
 - (1) 基幹を作るために連続的に重合させた環状(メソゲンニック)コアの間のやや柔軟性の連結。
 - (2) 順の配列順に沿って、モノマーからモノマーへ同じ方向を向いている最終的に内蔵された双極子能率、および
 - (3) 順の配列順に沿って、モノマーからモノマーへ同じ方向を向いている内蔵された非線形誘電要素。
- 15) 項目(1)が、脂肪族/芳香族のイミド、アミド、エステルおよびそれらの組合せの連続的な結合によって満たされる請求項14記載の物質。
- 16) 脂肪族/芳香族ポリアミドよりなる請求項4記載の物質。
- 17) 非線形の要素が、内蔵された非線形の誘電性の要素が順の配列順に沿ってモノマーからモノマーへ同じ方向に常に向くように、ポリマーの「基幹」に沿って供給基および受容基の対の配位によって解られる請求項4記載の物質。
- 18) DおよびAの対が共役した橋かけ結合、例えばジメチルアミノニトロスルベンによって分離されている請求項17記載の物質。
- 19) 式Vで示す一般式を有する請求項4記載の物質。
- 20) 第三シートに示す図式によって合成される請求項19記載の物質。
- 21) 共役電子系によって広く分離された供給基と受容基を含む有機分子より形

明 細 書

発明の名称:

大きな非線形の光学的性質を示す物質

発明の分野

この発明は、極性化した電場の存在で大きな誘電性の変化を示す物質、特に高速光学スイッチング素子を構成する物質に関する。

発明の背景

高速光学スイッチングおよびプロセッシング素子の物質は、次のものを有することを必要とする:

1. 高い非線形の誘電性増大率
2. 低い損失、および
3. 高速反応時間。

第一に、この物質の分子構造は中心対称を欠き、極性の有機液体が好ましい性質である。

上記の特性2および3は、無極の誘電性物質よりもむしろ分子電子系に、より一般的に見られるものである。

この出発点から、スイッチング速度の増加は媒質のより良い秩序によって達成されると考えられている。かくして電場の特定の値に対して、高層の極性数(すなわち、双極子として普通に考える)が好ましい。

従って、ネマチック物質は、加えられた(極性の)電場が高い応答を示すので、色素分子のホスト(親物質)として、または色素分子自体としてネマチック液晶を使用することが従来から提唱されてきている。

誘電性増大率(すなわち、特定の極性化した場によって生じた誘電性の変化)は分子構造の長さ比例することが示されているので、長い棒状の分子であるPBIとして知られる物質を用いることも提唱されている(参照:BVLevinおよびCGBethen, Journal Chem. Phys., 66, 1989 (1976))。棒状分子の基幹系に利点が見出されたが、確かめる限り、十分に高濃度の分子は場によって手際よく処理され得ないのでこの考えは発展しなかった。

ネマチックポリマーは、一般に、適用された場に対する高い応答をポリマーの機械的強度と結合するので、側鎖ポリマーの液晶を用いることも提唱されており、これがこの技術分野の現状である。

PBLGの例は、順の構成要素を共同的に作用させるために導入されることが可能である例として引用されている。この場合、原因となるのはネマチック場および不完全さよりもむしろ本質的な剛性である。LevineとBethesの実験が溶液中で行なわれたのは注意すべきである。高濃度においては、極性化された場に対する吸着層の応答の動力学は極めて遅いと思われる。非常に硬い棒は、濃厚溶液または液晶状態で最終的に期待される反強誘導性の配列をすることに対する、少しの立体的な障害を表すと期待される。反強誘導性の相関性は、一点で接触している鎖は別な点でも接触するのはあり得ないので、やや柔軟な主鎖とコム（側）系に維持するのは比較的困難である。

極性化された場に応答する非線形の光学的応答を増強する動力学は、誘電の応答の動力学と同じであると思われる。

本発明の一般的な目的は、極めて有効な高速度光学的スイッチング素子が構成される素材を提供することである。

本発明の一つの特別な目的は、電場の存在において極めて大きな誘電的及び光学的変化、同時に、大きな非線形の光学的効果を示す、改良された主鎖ポリマー（所謂「ウォーム」ポリマー）液晶材料を用いる素材を提供することである。

本発明の別の特別な目的は、電場の存在において極めて大きな誘電的及び光学的変化、同時に、大きな非線形の光学的効果を示す、改良された側鎖ポリマー（所謂「コム」ポリマー）液晶材料を用いる素材を提供することである。

発明の要約

本発明として、適用された光学的場（物質の非線形の屈折率を利用する）の影響の下でスイッチされ得る素子の構成に適した材料は、特定の極性化された電場に対して極めて高濃度の極性の次数を示す高い非線形の誘電性屈折率を有する長い棒状のモノマーを有し、極性化された場において一つの大きな双極子として作用するのを協力する、ネマチックポリマー液晶分子である。

考えられる一つの可能な材料は、この材料を組み立てる分子が、適当な極性度

する組成物がある（ネマチック状態で棒の方向の反転による誘電緩和が低周波数成分の存在によって証明される）。かくして、古典的な芳香族エステル（および、それらの変形物）が用いられ、一例が式1で与えられる。

加えられた光学的場の影響下で、この発明のスイッチング特性を示す例として述べられる組成物の一つの群は、ネマチック状態の芳香族エステル側鎖を有するポリメタクリレートである。

かくして、この発明は、強いネマチック次数と関連してコムポリマー液晶中の特別な分子の幾何学が、強い双極子（誘電）効果を四極子相模中で観察できると云う機構を提供できることを企図するものである。これは主鎖ポリマーに対して最近提唱されたヘアピン機構に似ている。不完全さを媒介した応答は、極性化された形の静的な誘電性の屈折率になり、大きくて、結局分子鎖のようなスケールリング（尺度構成）になる。

極性化された場に対する動力学的な応答は数学的に算められ、順の長さによって不完全さが振動するのが主な過程である場合、最終的には遅い分子量の二乗のようなスケールリングであることが判る。これは、棒（例えば、PBLG）が全体としてネマチック場の中で回転する時に期待される速度よりも指数関数的に遅い。

別な見方で、コムポリマー順のネマチックおよびスメクチックに配向した鎖は、基幹と結合することが知られており、この発明は、この結合が四極子の次数の他に双極性の補正が導入されるようにならなければならないことを必要とする。これは、順の配列におけるねじれの不完全さが前記されることを反映して、極性化された誘電性の応答が得られることを可能にする。この屈折率は大きくて、結局重合度と比例する。これらの不完全さの振動に関する動力学のモデルが、数学的に正確に算められ、誘電性の緩和時間と温度との指数関数的な関数が与えられる。室温で、この緩和時間は最終的に重合度の二乗として変化する。

ウォームポリマーの場合、棒状のモノマーが引き続いてスプアーと連結し、全体的にある程度の柔軟性を生じるのは重要であり、特有な最終的なモノマーの双極子能率となるべきである。

また別に、ウォームポリマーでは、次のものが必要である：

(1) 一連の重合によって基幹を形成するための、硬い（メソゲン）コアの

件の下で十分に伸縮性があり加えられた電氣的に極性化された場の存在で非線形の光学的な効果を生じるので、PBLGであった。しかしながら、厳しい欠点があり、より良い物質が求められている。

好適には、この液体は、光学密度が高いようなポリマー溶液（すなわち、希釈されていないポリマー）の形である。

分子の内部の自由度の故に、このような物質の応答時間は速く、強固な棒のネマチック状態の溶液に対する極性化する時間と比較される。

この発明は、(1)側鎖（コム）および(2)主鎖（ウォーム）ポリマー液晶を用いて実現され、異常に高い線形および非線形の誘電性応答を生じ得る。ネマチック状態の場合は、ポリマーに比べて双極子および非線形の要素を生じ、四方の型のポリマーに協力的に作用する。各々の場合に対する構造の必要條件は、以下で説明する。

この発明は、ネマチック状態の次数が性質上四極子（すなわち、軸性）であるので、双極子応答に関して現在考えられている論理的な展開から出発する。

側鎖（いわゆる、コム）ポリマーが使用される場合、側鎖の棒はポリマーの基幹に立体的規則的に結合していなければならない。

側鎖のポリマーには、ねじれた、ある程度柔軟性のある基幹が用いられ得る。

基幹組成物の例としては、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレートおよび同じ一般の族の関連物質、およびポリシロキサン（往々にして置換した、例えばポリ（ジ）メチルシロキサン）が挙げられる。

程度の異なる立体的規則性（すなわち、基幹に結合した官能基の立体的規則度）が得られる物質の各種の合成法はよく知られている。これらの方法は、重合、例えばポリジエン類を生成するアニオン重合が行なわれる時、適当な極性の溶媒の選択を含むものである。

基幹組成物に結合するための棒状側鎖を提供する物質の選択には、内蔵している双極子は常に棒の基幹への結合点に向かっているかまたは離れていることが要求される。これらの要求の二つともを普遍に満足するメソゲンとして、普通に用いられる最も簡単な分子の棒、すなわち、それらの未知は化学的に区別され（そのため、棒は常に一方に結合するが他方には結合しない）、そして双極子を内蔵

間のやや柔軟な連結。

(2) 順の配列順に比べて、モノマーからモノマーへ常に同じ方向を向いている最終的に内在性の非線形双極子能率、および

(3) 順の配列順に比べて、モノマーからモノマーへ常に同じ方向を向いている内在性の非線形誘電要素。

必要條件(1)は、脂肪族/芳香族イミド類、アミド類、エステル類およびそれらの組合せの一連の結合によって達成される。脂肪族の内容は、例えばある種のメソゲンポリマー類に見られる。

双極子の方向（必要條件(2)）は、p-フェニレンポリアミドに存在し、このような物質の分子に脂肪族の性質（柔軟性）を導入することは、必要な特性を備えることになる。

配向の方向に関して、順の方向の速やかな変化は、立体的規則性を有するウォームについての双極子の方向をも変える。不完全さを持ったコムの場合と同様に、全体的な応答は不完全さが小さくなるにつれて増加し、最終的には分子量に比例する。双極性の応答（すなわち、極性化された場）は、非線形の光学要素に同様な柔軟性、従って極めて大きな非線形の光学的な変化を起こす。

要するに、「側鎖」および「ウォーム」型のどちらにも、共役電子系によって広く分離された供給基および受容基を有する有機分子は、非常に有効で迅速、かつ損失の少ない非線形の要素であると思われる。これらの幾何学は、ネマチックまたはスメクチックにする、または少なくともネマチック相模を強く結合することができ、往々にして円筒形のものである。

ネマチック物質は、非線形の光学的効果を増強するための本質的な段階である巨視的な対称中心を除くのに、極性化した場をかける有効な環境を作る。ポリマー液晶は、優れた機械的強度を有するフィルムおよび皮膜を形成し、特に極性化する効果のあるガラス相となるので、比較的大きな利点を提供するものとして認められている。さらに、非線形光学分子がネマチック相模に溶解性が乏しい場合には、溶媒としてではなくコム自体を非線形光学要素にするためにネマチックコムポリマーを用いて溶解性が克服される。

本発明の性質を有する物質は、異常に大きい線形および非線形の誘電性の応答

をすることができる。さらに本発明はその遅やかな速度に対する機構を提供する。非線形の光学的応答は、既存の物質のその数百倍である。

本発明を、添付の図面を参照して、非常に大きな非線形の光学的応答を示す物質の背景となっている理論、およびこのような物質の特殊な例に関連して、以下により詳細に説明する。

図面の簡単な説明

第一図は、コムポリマー系のネマチックおよびスメクチック状態の相である。

第二図は、基幹へのアイソタクチックな結合である。

第三図は、ネマチック場と、基幹に垂直な回転に抵抗するねじりの力との間の競争に由来する縞の結局的な不完全さである。

第四図は、縞の双極子が主相から離れた方に向いている矢印によって指示されている不完全さの位置である。

第五(a)と(d)、(b)と(e)、および(c)と(f)図は、コム配向およびそれらの現象である。

第六(a)-(c)図は、コム配向の不完全さである。

第七図は、ネマチックウォームポリマーである。

第一シートは、芳香族エステル(例を式I)に、この発明の必要条件を満たす前にウォームポリマーに要求される、ある特性を有する物質(例を式II)およびIIIに示すものである。

第二シートは、XIVおよびVを含み、有効な非線形の誘電性要素および電場において非常に大きい誘電性および光学的変化、ならびに同等に大きな非線形の光学的効果を示すウォームポリマーを例示する。

第三シートは、ポリマーVを製造するための合成図式である。

ネマチック性のある基は、ポリマーコムとの密に結合して、ポリマー基幹が有しているかもしれない何なるネマチック性とも競争してネマチック状態の相を形成する。中性子の散乱実験およびネマチック相状態組織の研究は、コム配向と基幹の間には強い結合があることを決定的に示している。

本発明は、ポリマーが特別なネマチック状態の相またはスメクチック状態の相にある場合、基幹に付いた縞の配向の中に起こる不完全さに関する。最初に、考

えをまとめるために、縞は正のネマチック配向を有しているが、基幹はネマチック力が極めて弱く、ヒンジによって縞に大体直角に結合し、従って縞のネマチック配向を有していると仮定する。ネマチック相は、KirsleおよびOhmにより、またKellerらによって初めて研究され、基幹が指導子に直角な面に制限されているのが判った。相当する縞のスメクチックな配向は基幹をより強く制限し、結局縞の間に波動させる。

コム配向のネマチック相N、および相当するスメクチック相を、第一図に示す。この図の中で、Aの図は、配向指導子に直角な平面の中または近くに配向させた主相を有するN、相である。ねじりのエネルギーは十分に低いので、縞の間の双極性の相関関係は近くにある。Bの図には、「スメクチック平面」を有するスメクチックコムが点線で示されており、縞は強く制限を受けているが縞は双極性の相関性を持たない。

従来の研究は、ネマチック配向、縞および基幹の配向およびこれらの性質の間の連絡に関するものであった。この連絡は、メソゲン配向がポリマー系に導入する最高のエントロピーへの伝導を制限するので、ポリマー液晶の別の重要な問題である。第一図の相の略図は、縞のネマチックな状態の配列を示しており、四極子型の配列に一致しているが上または下向き(双極子の配向)を考慮していない。この無秩序は基幹に沿ったねじりのエントロピーを減し、過剰な化学構造をもった分子の場合、低値においてこのエントロピーは減縮される。

基幹ポリマーにおいて、de Gennesは、主相ネマチックケース中のエントロピーを回復する分子の不完全さとして「ヘアピン」を提唱した。これはエントロピーおよび誘電性応答に関連して論じられている(GunnおよびWarner)。スメクチック相における縞の波動も、平面への制限で失われたエントロピーの残りを回復する企図である(RenzおよびWarner)。

ポリマーの空間的な配列には、ねじりの不完全さによる因果関係はないけれども、ヘアピンおよび縞の波動には因果関係があるので、ヘアピンまたは縞の波動のねじれ(すなわち、縞の上から下への急激な変化)によってのみ妨げられる、一つの縞の中の双極性の相関として低周波数の誘電性応答は極めて重要である。

第二(a)図は、基幹にアイソタクチック結合をした縞を示す。第二(a)図

には、不完全さのないアイソタクチックネマチックコムポリマーが示されている。すなわちすべての縞は一方の側にある。第二(b)図には、アイソタクチックコムのおおむね欠陥を生じた配置が、第二(c)図には、C-C結合およびn単位の一つの繰り返しよりなるアイソタクチックコム分子を示し、置換基のYは縞である。

縞の双極子が、基幹に向いたまたは離れた何れかを常に向いている成分を有する場合、上記の不完全さは、外部の電場Eに関してポリマーのエネルギーの大きな変化を表している。これは、二つの不完全さの間のすべての双極子が相互に同じ方向を向いており、外部の場の一つの大きな双極子として作用するからである。双極子系の静電応答は、双極子の大きさと共に線形で増加し、また熱的に生じた不完全さが反しくなるにつれてポリマー液晶の応答は増加して、結局分子量に比例する。双極子の共同作用の次に、非線形の光学的要素(供給基/受容基の対)による同様な共同作用が行なわれる。従って加えられた電場において変化する物質の応答は大きくなる。

実験の結果から、上記の不完全さの条件が報告され、それらのエネルギー、従って発生する電率が数学的に確かめられ、非線形な誘電性の応答および非線形の光学的応答が知られた。これらの応答は共に極めて大きい(結局、重畳になる)。上記のコム配向の動力学的のために、不完全さが拡張するモデルを作ることも可能である。低周波数誘電性の応答の動力学的が行なわれている。1-Dイジング模型の動力学的に模倣することで時間の進行の正確な解が得られている(WarnerおよびLiu)。

主な結果は、次のごとくである：

- (1) 最終的に重合度のような量で計られる大きな誘電率、およびねじれの不完全さを導出する機構を明らかにする活性化した形の表示、および
- (2) 誘電性の応答指標のための長い緩和時間および三領域における縞に付いた不完全さの拡張。

縞の結合は、ヒンジ単位の長さに依存する柔軟性を有している。ヒンジと云う用語は、結合スパーサーの用語の同義語として用いられる。ヒンジは赤いにも小さい場合には、ネマチック状態は完全に制限する。非常に大きい場合には、縞と

基幹の結合は実質的に分断される。

前記の相の実際の相当する中間の場合、例題の配列は基幹に十分に結合し、少なくとも部分的に基幹をネマチック指導子に直角な平面またはスメクチック層の内部の何れかに制限する。しかしながら、ヒンジは十分に強く、縞と基幹を平行にする基幹のネマチック傾斜は不十分である。

縞が基幹に結合する立体化学は、誘電性の応答の計算に極めて重要である。

簡単に、 $[-(CX_nY_1)-(CX_nY_2)-\dots-(CX_nY_n)]_n$ の形になっているC-C結合よりなる基幹を考えると、式中 $n-(CX_nY)$ 単位はモノマーの中にあり、 X_1, \dots, X_n または Y_1, \dots, Y_n の一つは縞である。このすべてがトランス配向を第二(c)図は示しており、Yは縞(メソゲンな傾斜)である。

この例で、置換基XおよびYは、エネルギーが最低のすべてがトランスの配位であると仮定する。簡単なモデルから判るように、すべてがトランス配位の中で平行な連続した縞において、結合はすべての二番目(または2の倍数)の炭素原子、すなわち $n=2, 4, \dots$ で起こり、結合基の間は立体規則的でなければならない。二つの連続した縞を最初の平行な状態から逆平行の状態に回すことは、連続した炭素間の結合を 0° から約 60° にまで回転することである。この範囲内では、これらの結合の回転ポテンシャルは、連続的にその極限まで増加する。これらの角度は、本質的に結合の回転ポテンシャルを定量化することである。従って、二つの比較的小さい縞の全回転ポテンシャルは、縞をつなぐ結合に相当するポテンシャルの総和として決定され、縞が逆平行にある場合の最大値まで増加する。この過程はねじれと見られるが、そうではないことを上記の説明は示唆している。縞をねじり続けると結合間の相対角度を減少させ、全部の角度が 360° になるまで同一方向に基幹の側をさらに回転させると、基幹は低いエネルギーのすべてがトランスの配位に戻り、 360° の回転は 0° に等しくなる。

180° の二回の回転は最終的な影響を及ぼさず、二つのこのような状態は、最初に回転した、すなわちまたは -180° で回転したと云う意味とは別に、一緒に互いに消失する。このような過程は、偶然とおおむねとして記録され、縞の間のおおむね、最低の回転エネルギー状態から結合が歪みを生ずるエネルギー

一を要するので、激しくないおじれには、余りエネルギーを要しない、一般にこれは、 0 から 180° まで変化する角で、他の角成の変化率の二乗に比例するおじれのエネルギーによって近似される。

基料に付った結合点は広く分類されるべきでないで、基料がわじれて運動した他のおじれの状態を本質的に無作為に上または下にするのは容易である。基料に関するおじれと曲がりの係数は、同じ立体的な起源を持っているので、順の曲がりが順を結合している順(N, 相において)によって方向的に制限されて十分に不利な状態になり得ると思われ、おじれの自由度に対する制限も理解される。

現在の合成経路で明確な特性を持たないタクチシティーを有するコムを生成するのは、比較的複雑な問題がある。明らかに、上記の必要條件は、高度に立体特異的な重合法、特に高度なアイソタクチシティー(理想的には100%)を有する高分子を生成する重合法によって生成された分子を必要とする。基本的には、アクリラート類およびメタクリラート類の立体特異的な重合のために開発された方法が用いられる。

ネマチック状態の相において温度が低くなるにつれて、他の次数は1に近くなる。従って、棒が直の方向となす角度は、 0 または 180° に近い値に限られる。ネマチック平均場において、何れかの棒からの偏かな偏位は、すべての方位角の方向で略等しいが、一つの棒から別の棒への移動を考える場合、これは狭い区域に制限された棒の按線に成角な平面を移動することによって最も経路的に達成される。第三図は、ネマチック場と基料に成角な回転に抵抗するおじりの力との間の競争に由来する棒の不完全さの連続的な表示である。直は、棒と直の間の角成である。

棒の傾斜角成は、この平面内の棒のおじりを意味しているが、一般には棒は二つのオイラー角を有する方向を関連するものである。曲がりがある場合、基料のおじれは実際にもっと複雑な意味を持っている。

低値において不完全さを分類する曲線の長さは大々になる。これは、不完全さはその場に付たまたは反対を向いた双極子を有する順の大きな部分であるので、場が特定の方向にかけられた場合、場は不完全さと強く結合することを意味する。

第六(b)図は、二つの不完全さが一緒になって、それらの間の特定の偏性部分の消滅を示す。

第六(c)図は、不完全さの対が発生して、上の棒に下の棒を割るのを示す。この過程が毎秒Nの速度で起こる場合には、時間tにNt段階がある。この段階は二方向に略等しいので、不完全さは無作為に移動すると考えることができる。

問題は、加えられた場によって、それらのエネルギー的により有利な現象の方に配置をかたよせた状態に順が展開する仕方である。これらのモデルを用いて、数学的な解析が行なわれ、並数応答および不完全さの移動を説明することができる。

主相(ウナーム)ポリマー類として、この発明は式IIおよびIIIについて説明する。前記のように、次の条件が必要である:

(1) 基料を形成するために連続的に重合した硬質(メソゲニック)コアの間の、やや柔軟な連結。

(2) 棒の配列順に付って、モノマーからモノマーへ同一方向を常に向いている、最終的に内蔵している双極子能率、および

(3) 順の配列順に付って、モノマーからモノマーへ同一方向を常に向いている、内蔵している非線形の初電性誘導要素。

必要條件(1)は、脂肪族/芳香族イミド類、アミド類、エステル類およびそれらの組合せを連続的に結合することによって実現される。

必要條件(2)は、式IIIのp-フェニレンポリアミドに存在する。

上記の一般式を有する化合物、例えば式IIのポリマーに、脂肪族の特性を導入(柔軟性のために)は、上記の特徴(1)、(2)および(3)のすべてを提供する。

必要條件(1)および(2)の両者を満たしている物質は、脂肪族/芳香族のポリイミドである。

有効な非線形要素は、ポリマーの「基料」に付って供体基(Donor)および受容基(Acceptor)の一对を配置することによって割られる。共役橋かけ結合によって分離されたDおよびAの一对は最も適切であり、古典的な例

低値は、また次のことを意味している:

(1) 不完全さにおける変化の特異的な領域は、それらの間の距離よりも遙かに小さい、従って

(2) 不完全さは、通例、それら自体の明確な特徴を有する偏性を持っている。

これは、次に、偏電性の応答を記載する座標として不完全さの位置を用いることを示唆している(第四図参照)。

第四図は、0棒とした不完全さの座標系を示している。Zはかけられた場であり、 δ_1 、 δ_2 ...は不完全さの位置である。他の双極子は、主相から離れた方向を向いた矢印で示されている。

第五図は、不完全さに関する限りエネルギーでは対になって等しいが、電気エネルギーには差があり、そのため場によって全体としてかたよって配列とその頻度を例示する。

コムネマチック体の運動の一つの特別な形態、すなわちネマチック次数が高い低値での棒の動力学を考えてみる。前に回転を与えて動かすことが、順の空間的な運動に強い影響を及ぼすとは考えられないが、既述の異常な偏電性の応答の時間依存性の特性に相応する緩和が起こるであろう。

第一に、動力学の考慮は、おじれによる不完全さの並数運動が、動かされた双極子の低値をあとに残すことである。低値において、それらが熱力学座標の本相の集合を形成することは、以前から示唆されている。それらは、動力学においても当然であると思われる。この模型は、一次元のイジング順の動力学に関連づけることができる。

低値において、棒は本質的に上または下にあつて、不完全さによって一つの偏性の領域は別の偏性の一つと関係している。

十分に低い温度(高いネマチック次数)においては、不完全さは殆どなくなり、それらの棒は温度とは無関係にそれらの隣に比べて小さい。このことから、不完全さは独立した実在物と考えることができる。不完全さが進行して行くには、棒の動きのような基本的な過程が必要であり、第六(a)図に示してある。

第六(a)図は、ひっくり返りによって一般阻んだ不完全さを示す(時間: $1/a$)。

としては、式IV(a)のジメチルアミノニトロステルベン(普通はDANSと呼ばれる)が挙げられる。

式IV(a)はDおよびAで印を付けた共役橋かけ結合を示す。

その他の通常のDおよびA単位を、第四(b)図に示す。

適当に分離し、基料に付った方向を向いているDおよびAの一对を有するポリマーを、式Vに示す。この物質は必要條件(1)ないし(3)の総てを満たしている。

式Vの物質は、第三シートの式で示した部式に従って合成することができる。図示のように、これは連続的な合成工程である。

物質の第一の合成工程は、次のように実施された。

金属ナトリウム0.23g(0.01モル)および無水エタノール5mlを、二重底面の磁撹拌器を備えた250mlの乾燥したフラスコ中で混合した。ナトリウムが完全に溶解した後、無水エタノール5mlに溶解した4-ヒドロキシベンジルシアニン1.33g(0.01モル)の溶液を、撹拌下に加え、次いで1-プロモウンデカ-1-オール3.76g(0.015モル)を加えた。撹拌終了後、反応混合物を6時間還流した。エタノールをロータリーエバポレーターで留去し、残渣にエーテル50mlを加え、得られた残渣を10%水酸化ナトリウム水溶液(3x5ml)、1Mの硝酸水溶液(3x5ml)および水(3x10ml)にて洗浄した。硝酸マグネシウムで乾燥したエーテル溶液を留去して粗生成物を得、これをシリカのカラム(6cm x 2cm)により、抽出液としてエーテルと酢酸エチルエテルの7:3混合液を用い、精製した。式Aの化合物2.03g(0.0067モル、69%)が、融点78℃の白色の結晶として得られた。

元素分析値(C, H, N, Oとして):

実験値: C, 75.01; H, 8.55; N, 4.48%.

計算値: C, 75.25; H, 8.57; N, 4.62%.

質量スペクトル(m/e): 303 (M⁺).

IRスペクトル ν_{max} cm⁻¹: 2238 (C=N).

¹H-NMRスペクトル [CDCl₃], ppm: 内部標準: TMS;

7.3 (d, 2H); 6.9 (d, 2H); 4.0 (t, 2H);

3. 8 (s, 2H); 3. 7 (t, 2H); 2. 2 (s, 1H);
1. 4 (b, 18H).

物質(B)の第二の合成工程は次のように実施した。

4-カルボキシベンズアルデヒド2g(0.013モル)を、無水エタノール25ml中のナトリウム0.6g(0.28モル)溶液に加えた。この溶液に、式Aの化合物4g(0.013モル)を加え、窒素気流中、得られた反応混合物を3日間攪拌した(磁気攪拌装置)。混合物を0.1Mの塩酸水溶液(200ml)に注加し、析出した固体の沈降物を濾過し、アセトン(5x50ml)で洗い、減圧(20℃/10⁻²mmbar)で乾燥して、4.32g(0.01モル、72%)を結晶性の固体として得た。この生成物を127℃で、液晶相に溶解した。

元素分析値(C₂₂H₂₂N₂O₂として)：

実験値：C, 74.48; H, 7.76; N, 2.95%。

計算値：C, 74.48; H, 7.58; N, 3.20%。

IRスペクトル ν_{max} , cm⁻¹: 2215 (C=N); 1885 (C=O); 3600-2200 (水素結合)。

¹H-NMRスペクトル [(acetone-d₆), ppm; 内部標準:TMS] :

8.1 (d, 2H); 8.0 (d, 2H); 3.3 (s, 1H); 1.8 (b, 18H)。

この化合物の純度は、HPLCを用いて分析した。単一の鋭いピークが観測された。

所望の最終物質(C)を製造する最終の合成工程を、次のように実施した。

第二工程で得られた式Bの生成物4.35g(0.010モル)、N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド2.06g(0.010モル)、および4-ピロリジノピリジン0.015g(0.0001モル)の無水ジクロロメタン20ml溶液を、窒素気流中、24時間攪拌した。混合物を濾過し、アセトン(5x100ml)で洗浄し、減圧(20℃/10⁻²mmbar)で乾燥し、化合物(C)を淡黄色の固体として得た。

元素分析値[(C₂₂H₂₂N₂O₂)_nとして]：

実験値：C, 77.88; H, 7.34; N, 3.56%。

計算値：C, 77.68; H, 7.43; N, 3.38%。

IRスペクトル ν_{max} , cm⁻¹: 2210 (C=N); 1710 (C=O)。

¹H-NMRスペクトル [CDCl₃, ppm; 内部標準:TMS] :

8.1 (d, 2H); 7.6 (d, 2H); 7.4 (s, 1H);

6.8 (d, 2H); 4.3 (t, 2H); 4.0 (t, 2H);

1.2 (b, 18H)。

普通の場合に於いて、順の方向の迅速な変化はウォームの立体規則的な双極子方向も変化させる。不完全さを有するコムの場合、不完全さが少なくなるにつれて、全体としての応答は増加し、結局分子量に比例する。双極子の応答(例えば、極性化された場)は、同様な協同性によって非線形の光学的効果に適合され、従って極めて大きな非線形の光学的応答が可能になる。

高圧に掛った双極子および最終的な全体としての双極子能率を含み、物質の応答を測定するネマチックウォームポリマーの略図が、第七図に示されている。

かくして、第七図において熱的に導入されたヘアピンは、順に掛った丸い小点によってs₁, s₂などの位置に表示される。熱的な故によって起こされた誘導方向の異質な行動範囲も明らかである。それぞれのモノマーについての双極子の方向は、矢印によって表示され、異質な場Eは誘導子nおよびs₁に向いている。場は部分(0, s₁)には有利、(s₁, s₂)には不利などであり、そのためヘアピンの配座をかたよらせている。(a)に示した配座に関連した最終的な双極子能率は(b)で示される。これは、s次元、即ち無効な寄与をなすヘアピンの間の順の反対を向いた部分に比例している。これは、物質の場に対する応答を測定するのに役立つ標準である。

要するに、ウォームおよびコム型の両ポリマー順に関して、共役電子系によって広く分離された供給面および受容面を有する有機分子は、迅速で、損失が少ない非線形の要素として極めて有効であると思われる。これらの幾何学は往々にして円筒型であって、分子をネマチックまたはスメクチック状態にし、または少なくともネマチック相と強く結合できるものである。

ネマチック体は、極性化された場を与えて、非線形の光学的効果を進成するための本質的な段階である巨視的な対称中心を除く有効な環境を提供する。ポリマー

液晶は、優れた機械的な強度を持つフィルムおよび成膜を形成し、特に極性を安定化する効果のあるガラス相を有するので、大きな利点を提供するものとして認められている。その上、場合にもよるが、非線形の光学的分子のネマチック相に対する親和性は、ネマチックコムポリマー順を用い、相層としてではなく、非線形の光学的要素自体をコムの中にすることによって克服することができる。

文献上で、主としてネマチック体におけるヘアピンガスの応答を知るために位相処理の方法が用いられてきている。モノマーすなわち順の双極子能率をd、高圧に掛った層と層の間の距離をgとすると、主鎖の単位長さ当たりの双極子能率はd/gである。nに掛った方向の電場Eにおけるポリマーのエネルギーは：

$$V_n = -[s_1 - (s_2 - s_3) + (s_4 - s_5) + \dots (\pm) (L - s_n)] d \cdot E$$
場は、部分(0, s₁)における双極子には平行、部分(s₁, s₂)におけるそれには逆平行など、に作用する。

不完全さの位置は、s₁, ..., s_nである。

最終的なV_nの符号は、不完全さの数が偶数か奇数かによって+または-になる。

Lは、鎖の全長である。

別な方向、すなわち(0, s₁)などにおいて逆平行である状態は、Eの符号を変えることによって得ることができる。

本発明の特性を有する物質は、異常に大きな線形および非線形の誘電性の応答ができる。さらにこの発明はその速やかな達成に対する機構を提供する。非線形の光学的応答は既存の物質の応答の数百倍であり、そのために高速度光学スイッチング素子の構成に著しく通じている。

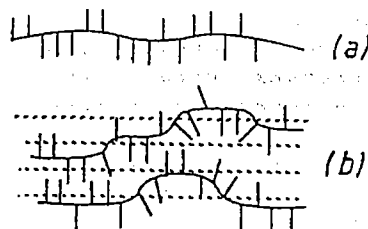


Fig. 1

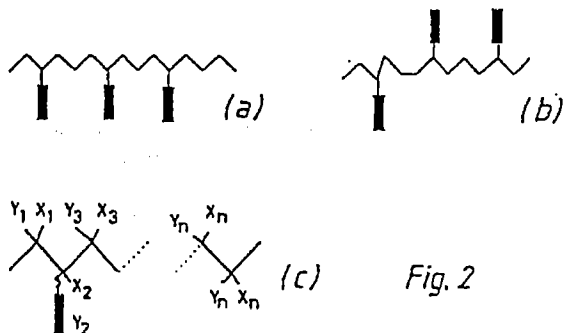


Fig. 2

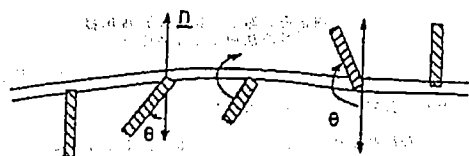


Fig. 3

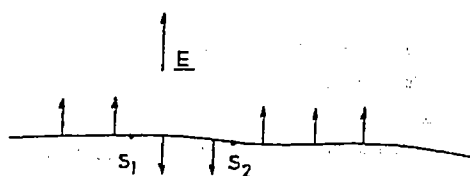


Fig. 4

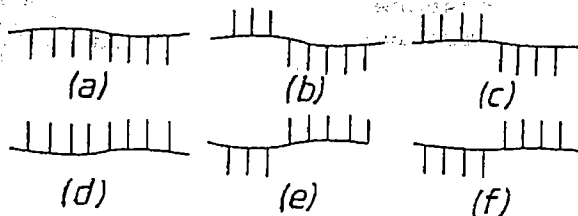


Fig. 5

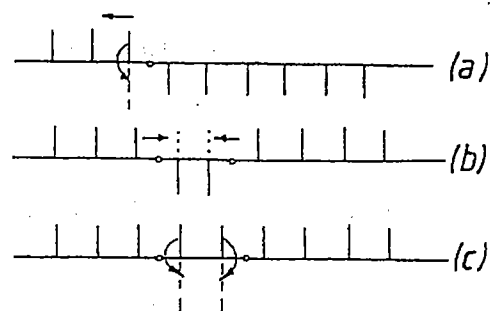


Fig. 6

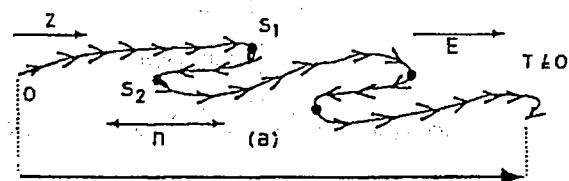
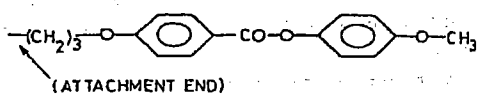
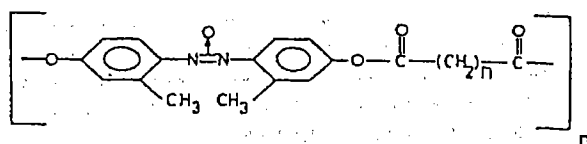


Fig. 7

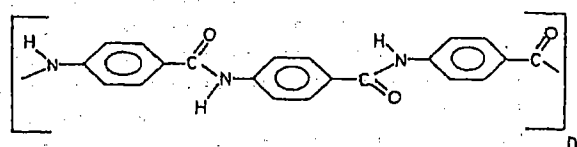
SHEET 1 FORMULAE



I

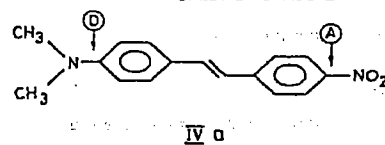


II



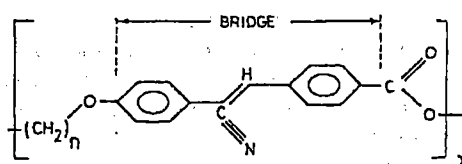
III

SHEET 2 FORMULAE



DONOR	ACCEPTOR
>N-	$-\text{NO}_2$
$-\text{CH}_2-\text{O}-$	$-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})-$
$-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$	

IV b



V

補正書の写し(翻訳文)提出書
(特許法第184条の8)

平成3年5月27日

SHEET 3 FORMULAE

特許庁長官 植松 敏 殿

1. 国際出願番号 PCT/GB89/01415
 2. 発明の名称 大きな非線形の光学的性質を示す物質
 3. 特許出願人

住所 パナマ共和国、パナマ 5. アバルタド 5248,
 カレ エルビラ メンデス ナンバー 10, エディフィシオ
 バンコ ド ブラジル

名称 インテルブロッブ コーポレーション

国籍 パナマ共和国

4. 代理人

東京都港区虎ノ門1-1-23 ウンビン虎ノ門ビル9F

鈴木特許事務所 (電話03-3587-0681)

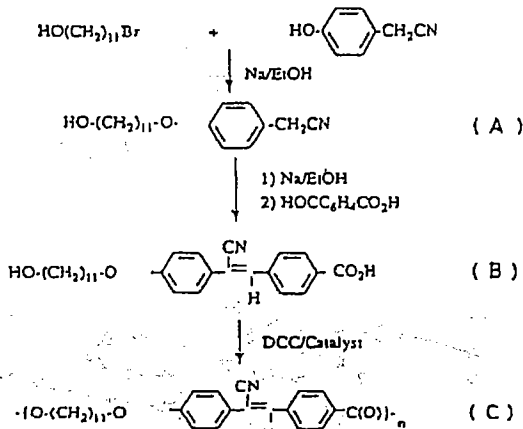
(6158) 弁護士 鈴木 守 三 郎

5. 補正書の提出年月日 1991年2月11日

6. 添付書類の目録

補正書の翻訳文

1通



明 示 書

発明の名称

大きな非線形の光学的性質を示す物質

発明の背景

1) 発明の分野

この発明は、大きな非線形の光学的性質を示す物質に関し、特に、柔軟性の棒状ポリマー化合物の形態にある物質に関する。

2) 技術およびその適用の説明

光に透明な最も普通な物質、例えば普通なガラスは、この物質と原理の性質との間の境界面を通過して物体に光が出入する場合、光の経路を屈折または偏向する性質を有しており、この現象は屈折と云われ、光の偏向の大きさは物質の屈折率によって測定される。このような多くの物質は一定の屈折率を有しているが、ある種の物質は、屈折光の偏向の程度が光の強度に応じて異なる場合に、特異な屈折現象を示す。後者の物質は、非線形の光学的(NLO: non-linear optical)応答をすると言われ、また $\chi^{(3)}$ 応答(この物質は $\chi^{(3)}$ 物質である)として知られている。実際上、NLO物質では、屈折率は光の振幅と共に増加し、このような物質のプリズムは光の強いビームを弱いビームよりもより強く屈折する。 $\chi^{(3)}$ の正確な定義は、誘起された偏角Pおよび場の強さEの二乗に関する、すなわち:

$$P = \chi^{(3)} E^2$$

(簡単のために、この明確な説明には一軸性の物質については殆ど触れないので、この関係のテンソル性をここでは無視する)。光は、電場成分およびそれに直角な磁場成分を有する電磁波であり、線形または非線形の何れにせよ、屈折効率が少しでも起こる理由は、光の電場が、物質を構成している媒質の分子の化学結合にある電子と反応する方法に関係している。

多くのNLO物質は公知であり、それらの特異な現象を利用して設計された様々な型の光学装置および機器の用途のために作られてきた。NLO効果を活用したこれらの光学装置は三つの主要な範疇に入る、つまり:

- (1) 変調器: 通信の目的で、信号を光の強度変調にのせる。極めて大きな帯域

幅を達成する光通信手段の高い光周波数は、莫大な通信を実現することができる、ただし迅速に対応するNLO物質が利用される場合にのみである。

(2) スイッチ: 光ビームを結合し、結合する間にビームの方向を変える。これらはビームの「チョッピング(短い周期での断続)」または光学コンピュータ(信号を電子的ではなく光のパルス形で送る)の論理ゲートにおけるビームの結合に用いられる。

(3) 周波数二倍器: インพุット信号の周波数を二倍のアウトプット信号にする。同調および非線形の回路技術の結合に使用する。これらは、例えば「赤い」レーザーを可視スペクトルの青の末端に移動するのに使用する。

大体において、光を屈折する透明な物質から作られた装置のNLO応答での操作に応じるこれらの装置は、第一にビームのスイッチング、すなわち、光に暴露後、NLO効果を示す一が極めて速く、第二にNLO媒質単位を通過する光の吸収が極端に少ない場合、真に有用であり強力である: ビームが通過しなければならぬ層におけるNLO物質の層が薄ければ薄いほど、損失は小さくなるが、この層が薄ければそれだけNLOの応答は強力でなければならない。

3) 従来の技術および所望しようとする課題

これまでに提起された各種のNLO物質は、大体において、無機物であり、これらは透明度および透明度の基準に適合しない。これらは反応速度も遅く減衰もする; 光ビームの電場への応答は、イオンが生成した場所からのイオンの相対的な運動であり、イオンは相当な慣性を持っているのみならず、近隣のイオンと強い結合を結ぶ(従って、不活性と減衰)。しかしながら、有機のNLO物質を利用することが示唆されており、この物質が効果を発揮するのには、電場に影響された場合、容易に電荷を交換する電子を供給する領域と電子を受容する領域を含む分子に期待が掛けられている。ここでは、NLO応答を決定するのは分子内における電子の経路だけであって、この経路には減衰がないのみならず、さらに無機物を用いる場合と比較すると遥かに速い(約 10^4 倍)。分子レベルでの本質的な応答は「 β 値」として知られており、このような応答をする分子は通常着色している(ある周波数の光を選択的に吸収して着色物質にするのは、分子に光で移動する結合電子の性質である)、そのため染料として有用なことがある。

NLO効果のある物質の用途に適切な色素の選択およびまたは設計には、二つの重要な問題がある。第一に、最も良い電子供給基および電子受容基、ならびに分子内での相対位置および結合を選択することによって、色素分子の β 値を最適にする必要がある。第二に、特定の β 値を有する分子に対して、固相での配列の個々の色素分子の配列を最適にし、全体として色素媒質のNLO応答を最高にする必要がある。この後者の点に関連して、分子は、大部分が一方を向くように配列—配列—されなければならない。別な表現をすると、「下」を向いている数に比べて「上」を向いて数には不均衡があるべきで、これを出来るだけ大きくしなければならない；その上、媒質は「中心対称」を欠いている、または「双極性の配列」が創られたと云うことができる。このようになると、異なる分子上の供給体と受容体の一方は同じ方向を向き、光波の電場がかけられると緊密に結合して機能し、大きな最終的なNLO効果を発揮する。上記の上下の不均衡がない場合、多くの異なる個々の分子の総合的な効果はゼロである。当然、媒質中の色素分子の運動が、極性化での上下の不均衡を創り出すことが可能にされれば、次に固体状態で静止される、一度そのような配向が起ると、その状態は継続してNLO効果が維持される。

本発明は、双極性の配列を極めて大きくする分子構成を創り出す新しい方法に関する。

4) 問題を「解決」する従来の手段

使用されているまたは用途が示唆されている有機のNLO物質に関連して、各種の計画と技術が上記の問題を処理するのに用いられており、特に、後者（すなわち、真の不均衡を創造）には多くの研究がなされてきた。原則的に、運動する分子に所望の不均衡を創る一つの方法は、流動性（一般には、液体）の形をとっている分子に極性化—すなわち、静電的電場を与えることである。分子の永久分極（注々として、実際にNLO応答を起こすD—A（供給体—受容体）の一对と関連している）、つまり分子自体は、加入された場によって部分的に一直線になるように強制され、NLO応答に要する必要な上下の不均衡を生じる。次いで、全体が固体（通常、ガラス）になるまで冷却することにより、この配列順序に分子を固定し、分子運動が殆ど停止すると不均衡を生じ、従って、極性化の場

が除かれた場合にもNLO応答が持続する。

極性化は、次の場合に、より効果的である：

(1) 双極子が比較的大きい（従って、E場をより効果的にする）；

(2) 分子の環境は、物質が「流動体」の状態にある場合にも角度で計った自由度を制限する、そのため極性化した場が自由な無秩序化の傾向に作用することがない（そしてこの自由度の制限は、ネマチック状態にある連続相の中に色素分子を分散させるようになっている）；

(3) ガウスの（関）相は、分子の次の配列、すなわちNLO応答に必要な双極性の配置の喪失に対して高度に安定である。

この分野でなされた研究において、個別におよび種々の組合せで、これらの三段階が研究され多くの時間が費やされた。本発明もこれらの組合せを行なうが、有意に、それらの相互効果を増強する新法で高度に有効な方法でそれらを組合せる。

5) 現在の状態の要約

上記の三様の可能性（大きな双極子、運動を制限する環境、および安定な固相）について行なわれた研究の要約は、現時点のごとくである：

(1) 有効な双極子の大きさを増加させる一つの方法は、ポリマーにおける結晶の個々の双極子に規則的に取—尾結合を行なって配列させる方法—すなわち、同じ方向に向くように—多くのモノマーの双極性化合物を重合することである。ポリ（ γ -ベンジル-L-グルタミン酸エステル）のような、通常PBLGとして知られている長い重合した棒状の物質は、巨大な双極子を持つことができる（各モノマーの小さい双極子が、同じ意味で特別な分子の棒に併せて配列するので）。この考えはPBLGのNLO応答を測定することで確かめられ（参照：BFLévineとCGBaethé, J. Chem. Phys., 65, 1889 (1976)）、共同して動く双極子は極性化した場と強固に結合し；かくして生じた上下の不均衡は、NLO要素、 β 値、を相互に密着して作用させるものであることを示している。しかしながら、このような長い硬質の棒の使用には重大な問題がある。すなわち与えられた電気的に極性化された場（E,.....）に応じて運動する自由度があるのは溶媒増液においてのみであり；換原液又は

溶媒状態では、分子は互いに接近して、物理的に相互に妨害し再配列を妨げる「九犬の狼藉」（log jams）を起こす。さらに、PBLGはネマチック状態の相を形成する；ネマチック力（「ネマチック平均場」または単に「ネマチック場」として知られ、流動体のネマチック状態の相にある分子が感じるネマチックポテンシャルから導かれる）は分子に作用し、下および上の状態の間の（場を通して）中間位置を高度に不都合にし、下から上への遷移（すなわち、極性化の過程それ自体）を遅くする。これら二つの理由のために、換原PBLGの極性化には、実際的でない長時間恐らく数年の改良を要する。

他方、極性化の時間を許す程度に短縮するために希薄溶液が用いられる場合、物質の光学密度—容積当たりのNLO素子の数—は、実用的な結果を産むには余りにも低く、さらに、極性化に達した配向が正しい場所に固定されている、安定で固体のガラスの中にこのような希薄溶液を構成要素とするのは全く容易でない。要するに、今までのところ、PBLGのような硬質棒ポリマーの用途に、素子の可能性はない。

(2) ネマチック状態の相のNLO物質が用いられる場合、（今説明したように）不利があるけれども、利点もある。「ネマチック」とは「糸のような」を意味し、限られた環境下で観察する時、視覚的には糸のような形をしており、本体の配列に欠点を有するがある。分子レベルにおいて、ネマチック流動体は典型的な棒状分子である。通常の流動体とは対照的に、分子が大部分無作為に配列している場合、ネマチック体は配向的に平均して上または下に（等しい割合で）向かって配列している。この配列した状況は、通常の結晶性固体における原子または分子の配列と類似しており、特徴を喪失している名称「結晶」の「結晶」の部分に当てはまるが、棒は配向的に真の流動体における原子または分子として配列している。ネマチック体は流動している—従って「液体」部分。ポリマーの液晶は、高凝のネマチックを形成する分子棒がモノマー成分として互いに結合し、配向性の傾向を有する巨大分子—ポリマー—を形成している。ネマチック状態の相を有するNLO分子が用いられる場合、相は、分子が単純な無作為の配列というよりも殆ど上または下に向いた角度で計った自由度の制限を受けている。かくして、極性化するE場が与えられた場合、新しくできた不均衡に対する影響

は、理論的に非ネマチック状態の相物質（配向の不規則性を克服するのが極めて難しい）よりもネマチック状態の相物質では五倍程度まで大きい。ネマチック配向が完全な場合、最高の効果が得られ、分子は上または下のみ存在する。ネマチック状態の相を用いることは、「場の蛇なまじ」が必要であることを意味する、すなわちネマチック状態の相は交差または乱雑の場を受けて、ネマチック状態の相における本質および欠点（上記の不連続性）を排除しなければならない、さもなければ散乱によって光の損失が起こる。

(3) ポリマー類は容易に最高のガラス、すなわち優れた機械的および電気的性質、例えば分子の配列の安定性、薄いフィルムおよび皮膜の形成、および脆性を欠如したガラスを形成する。

これらの三つの特徴の最初のもの—多くの整列した双極子を含むポリマー—の用途は、広範に研究されているが、今までのところこの物質は実質的な意味で極性がないので、この研究方法は一般に断念されている。その他の二つの特徴は、特に組合せることによって有利であると思われるので、多くの考慮が払われている。例えば、優れたガラスを形成するポリマーは、等方性であるよりもネマチック状態を創り、次に極性化するのが有効であり、NLO色素自体がポリマー誘質に溶解または分散されるよりも、より多くの色素をポリマーの一部として添加する場合に、光学密度を増加する（ガラス相のポリマー自体を同時に色素を静止させるのは別の重要な利点である）。

NLO分野における用途として、二つの特徴（ネマチック体および色素含有）を有するポリマー液晶PBLGを設計することに多くの努力がなされている。一つの研究方法は、色素分子をコム（棒）または傾斜のポリマー液晶—すなわちネマチック部分（棒）がポリマーの基体に結合している、棒の端が棒の背骨にくっついているようなポリマー—に組み込むことである。適は、それらが真のNLO要素であるか、または単にネマチックを形成する部分であるかに問わず、やや柔軟性の（一般には脂肪族の）「スパーサー」または「ヒンジ」を媒介して結合する。幾つかの関連文献が、以下の特許明細書に提示されている：

セラニーズ社（DeMarlinora）、欧州特許第0,230,886号；

セラニーズ社（DeMarlinora）、欧州特許第0,231,770号；

セラニズ社 (DeMartino) 宛、欧州特許第0, 235, 506号;
 トムソンCSF社 (LeBarney) 宛、欧州特許第0, 244, 288号;
 ヘキスト・セラニズ社 (DeMartino) 宛、欧州特許第0, 235, 508号。

しかしながら、これらの計画はある程度成功しているに過ぎない。かくして、ネマチック性による向上は、第4、5の因子 (実際にはこれより遙かに少ない) であり、PBLG (硬質相) を動機付ける大きな効果はない; 本発明は、後者の大きな向上を新たに思いだそうと努めるものである。さらに、側鎖ポリマーの場合として、高本能的にはポリマーの基幹 (主鎖) の運動が禁止しているガラス状態において、色素分子はある程度限定された自由度を有している。かくして、この問題の解決に、側鎖は部分的に過ぎないが、固定されるべき上下の不均衡を減少している。

この分野、特に側鎖PLCの領域における従来の技術における特徴として、素子に用いられるガラス/固体における其に大きなNLO応答および安定性の両者を達成する有意な問題が従っていることが明らかである。本発明により、棒ケースの大きな向上が維持されていると同時に、活性化の遅い様に付随する問題が解決されたと思われる。特に、所望の目的は、ポリマー内での双極子の最適な結合 (PBLGの場合のような)、および大部分のポリマーが大きな応答をするのに共同して作用させる強力なネマチック状態の相を要求することにより、およびまた、活性化された場において比較的迅速な再配列が行なわれる機構が得られるような、やや柔軟なPLC分子の使用を要求することによって達成される。少なくとも、主鎖PLC分子の場合、NLO応答に必要な双極子の配向の減少につながるガラス内での限定された運動の問題は排除される。

従って、第1の目的として、本発明は、重合体結晶にそれぞれ複数のNLO要素および双極性を有するモノマーを逐次組み込むことによって、非線形の光学 (NLO) 応答性および活性化による配向性の両者を有する重合体結晶を提供することである。この結晶において特に高いNLO応答は、基幹に沿ってやや柔軟性のあるネマチックポリマー液晶である物質、およびこのポリマーにNLO要素および双極子要素を立体的規則的に、同一方向に配列して組み込むことによって達成される。

第五図 (a) ないし (b) は、コムポリマー配列およびその液相体である。

第六図 (a) ないし (c) は、コムポリマーの不完全さである。

第七図は、この発明によるネマチックウォーム (虫様の) ポリマーである。

この発明を、添付の図式に示した式を参照して、さらに説明する (大部分は本文中に記載してある)。これらの式は:

第一シートは、芳香族エステル (式I) およびこの発明の要求を満足するに先立って、ウォームポリマーに必要なある種の特性を有する物質の例 (式IIおよびIII) である。

第二シートは、有効な非線形屈折性の構成要素、および電場において極めて大きな屈折性と光学的な変化および大きな非線形の光学効果を示すウォームポリマー (式IVおよびV) である。

第三シートは、式Vのポリマーを生成する合成の図式である。

(A) 主鎖ポリマー類

(A1) 活性化された場に対する大きな応答

第七図は、図式的に表され配列したネマチックポリマーを示す (配列方向 \hat{u})。これは、やや柔軟で、揺れおよび場合により方向の分岐変化 (θ 、 ϕ 、...) で表した「ヘアピン」欠陥を示し、これらの特性は熱的に調整される。一すなわち、温度に影響される。これは、曲がらず、緊密に結合して全体として作用するPBLGのようなネマチック硬質相 (全体を規定する一方向) と著しい対照をなしている。小さな矢印で示した双極子は、同じ意味でモノマー単位からモノマー単位への順に沿った方向を向いている。順は反転し (ヘアピンで)、順の反対方向を向いた部分の符号は役に立たない。それ故、双極子の統計的な数は全数 (N : 重合度) でないけれども、大半は順の統計的な大きさに関係があり、大きな矢印の順で表される。この統計的な数が、順に全体として非常に大きな双極子を生じ、非常に大きな有効な双極性になると見做される。ネマチック状態の場合は、問題の双極子の部分にのみ作用する電場をかける前でも、順の方向を方向 \hat{u} (配列の方向、または「指導子」) の上または下にあるように制限することによって、他のすべての点でやや柔軟なポリマーの中にこの形を創りあげた。かくして、ネマチック状態の場合は、順の大部分に、従って順に沿った多数の双極子に協力的に

る。

用語の定義

「ネマチック」とは、真にネマチック状態の物質 (上記を参照) およびスメクチック状態の物質 (スメクチック相を有する物質でネマチック体の配向性を示すが互にくっつきあって層状をなしている; 活性化した場において双極性の配向の達成に寄与するのは配向性の一面に過ぎない。そのためこの効果はスメクチック体にも存在する) の物質の両者を意味する。

「やや柔軟性」とは、主鎖ポリマーの場合、その長さに沿って特定の部位に屈曲するポリマーの能力、または側鎖ポリマーの場合、その長さに沿って特定の部位で曲がるポリマーの能力である。これを以下でさらに説明する。

「立体的規則性、同様に配向した」とは、主鎖ポリマーの場合、各モノマー単位における順に沿って同じ方向に向いているすべての双極子の要素、および各モノマー単位における順に沿って同じ方向に向いているすべてのNLO要素である。そのため其の内側の双極子および過分率 β がある。さらに、側鎖ポリマー液晶の場合、それぞれの場合に明確に定義された同じタクチシティー (立体的規則性) の定義値、大抵は幾何学、下記参照) を有する基幹への側鎖 (曲) の結合点、順に沿って同じ方向を向いて配列しているすべての双極子の要素、および順に沿って同じ方向を向いて配列しているすべてのNLOの要素に関する。

本発明による物質は、互い様であり、ネマチック相を有し、安定なガラスを形成する。同時に、大きな x^* 応答を妨げる棒運動の制限を排除するすべての利点を兼備している。

発明の詳細な説明

この発明の様々な特徴を、付図を参照して、より詳細に説明する。

第一図は、コムポリマー類のネマチックおよびスメクチック状態の相である。

第二図は、ポリマー基幹へのアイソタクチック結合である。

第三図は、ネマチック場およびポリマー基幹に最適な回転に抵抗するおじりの力との間の競争から結果する傾斜を有する不完全さである。

第四図は、順の双極子を主鎖から離れる方向の矢印によって示す不完全さの位置である。

作用するようにする。これは、新規で巧みなネマチック状態の場の用途であり、従来の技術に開示されたものよりも優っている。

大きなNLO応答 (往々にして「 x^* 値」を指す) は、生じたバイアスに由来する。この発明は、D-Aの対 (別な表現では、NLO要素、「 β 単位」または色素構成要素) が順に沿って同じ方向を向いていなければならないことを明記している。対は上下の不均衡になり、媒質中のNLO応答が全体として起きてくる。この不均衡は大きいので、NLO応答も大きい。

この幾何学的形を有する主鎖PLCに与えられる活性化した場により発生したバイアスは、JMP Gunn および MW Warner: Phys. Rev. Lett., 55, 1268 (1986) によって考慮されたもので、双極子配列の構成を提案したが、NLO応答については如何なる考慮 (または議論) もなかった。この文献は、双極子配列 (上下の不均衡) が組み立てられる詳細な理論を提出している。しかしながら、この背後にある高本能的な考え方は簡単であり、分極 P 、単位量当たりの上の双極子の統計的な数は次の式で与えられる:

$$P = \sum_i \mu_i E_{\text{eff},i} = \frac{\mu^2}{k_B T} E_{\text{eff},i}$$

式中、 μ は分子当たりの双極子能率、 k_B はボルツマン定数、 v は分子体積である。 μ および v がモノマー当たりの値 (従来の通常のコムPLCにおける短い分子の値、換言すれば、値の値) である場合、各々が棒に沿って同じ方向に向いているNモノマーの棒の値は次のようになる

$$P = \sum_i \mu_i E_{\text{eff},i} = N \frac{\mu^2}{k_B T} E_{\text{eff},i} = N x^{(1)} E_{\text{eff},i}$$

別な表現をすれば、 $E_{\text{eff},i}$ に応答して双極子の次数 P を形成する能力。一すなわち、 $x^{(1)}$ は、双極子が互いに独立して実際に作用する普通の液相体におけるよりも、長い棒よりなる液相体においては実際に N 倍大きい。これは、従来の技術である Levine および Bethea の開示 (上記引用文献) の動機づけであった。

本発明として、重要なのは分子当たりのモノマー双極子の統計的な数、すなわち、決められた方向における順当たりの有効な双極子能率である。ここでは、そ

れが上記の表現におけるNの役割を演じており、増加の程度を示している。第七図の長い矢印は、棒に対する第二の表現になる双極子である。

熱的に削られたヘアピンの個当たりの数は少なく、順の最終的な双極子能率はNの次数であり、上下の配列自体の増加。すなわち、 $1^{(1)}, \dots, 1^{(n)}$ は、大抵に通常の値（詳細はGunnおよびWarnerによって記載されている、上記引用文献）よりN倍大となる。

ヘアピンおよびバイアス発生を緩和する別の方法、すなわち数学的な式を用いない方法を以下で説明する。第七図において、加えられた極性化された棒が、部分(0, s_1)における双極子に有利であるが、部分(s_1, s_2)においては不利である。...など。ヘアピンが順に拍った位置にあり、それらの最終的な大きさが長い矢印の順である場合、順の立体配座は全体として有利である。その代わりに、これらが極性の場に対して置かれる場合、順の立体配座は全体として不利になる。しかし、その場合、ヘアピンの位置は極性化された場のもので、もはや変化しなくなるまで、調整される。最終的な有利性へのこの調整は、上下の不均等。すなわち極性を削り出すことである。分子は大きく、最終的な双極子も、それが上または下の何れであれ、大きいので、場によって達成されるバイアスも同様に大きい。

これらの結果は、 $1^{(1)}$ に対する同じ増加因子、つまり従来の技術の、比較に選んだモノマーまたは簡単な側鎖PLCよりなる流動体の応答よりも大きい次数Nの因子で説明される。強調されるべきことであるが、実際に長鎖ポリマーではNは数百に達する。

(A2) 極性化された場による双極子配列の発生速度

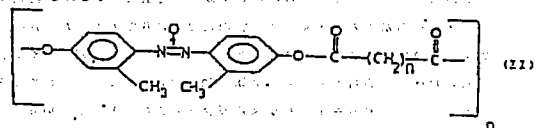
大きな極性化を達成する物質に代わるものを見いだすことは、同時にそのような場に関連した制限、すなわち溶解または溶融状態にある大部分の液体にEがかけられる場合に、上下の交換に対する棒分子の停止が避けられる。やや柔軟なポリマーは内部の自由度を有するので、分子全体の問題を回転することによって（硬質の棒状分子に必要なように）反転させられることはない。Eに関しての順の方向（双極子の要素の最終的な数の方向によって規制される）は、云はば、順に拍ったヘアピンを回ることによって反転される。別な表現をすれば、不利な方

向を向いた順の結合が順にある場合、ヘアピンはぐるりと回転して、最初にヘアピンを形成している順の結合と一列になり、次の一列になっていない結合と共にヘアピンを形成する。次いで、その結合はぐるりと回転する。...など（第七図に示すように、実際に各々のヘアピンの曲がりは、すぐ前のものより分子をわずかに回転させる位置の結合から成り立っているが、全体の効果は同じである）。従来の技術における硬質棒の不利を説明した時に記載したものと比較して、この運動にネマチック状態の厚はない。これは最も簡単にただ一つのヘアピンを有する順を考慮することで明らかである。ヘアピンは近くにある一順から近くにある別の順に移動するので、順は。一その中の双極子能率を示す矢印によって示す意味において一回転する。

ガラスを形成するネマチック状態の相および重合の容易さから得られる利点はそのままである。ガラスにおいては、順の大規模な運動は凍結されるので、極性化によって削り出された上下のバイアスは永久である。これは、上記の簡単なヘアピンの一例で示したように、順における双極子の成分が大規模な運動によってのみ回転が起こるからである。

A(3) 分子の必要条件の明細

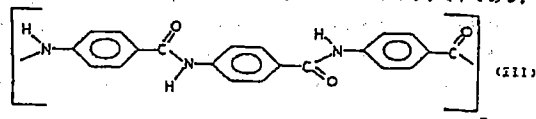
やや柔軟な主鎖は、個々の単位。すなわち永久双極子および色素単位を有するネマチック形成要素。を基幹に拍って、分子をその周りにおじり、かつ曲げることができる種類の結合によって、連結することによって得られる。必要性を有する典型的な結合は、曲げること（ π が大きい場合）およびおじること（個々のC-C結合の周りで）の両方ができる脂肪族の基。すなわち、一連のメチレン基 $[-(CH_2)_n-]$ の結合である。このような典型的な系は式IIの物質でみられる：



【参照：RB Blumstein, EM StcklesおよびA Blumstein; Molec. Cryst. Liquid Cryst., 82, 205 (1982)】

1882)】、一般にDDAとして知られているこの特別な化合物、ポリ(2, 2'-メチル-4, 4'-オキシアゾキシベンゼンデカンジオイル)は、実際に本発明の化合物ではないが、極性化効率への結合的な寄与を行なわない一対の中で、逆の意味で配列した双極子を有しており、従って、好ましくない。

よく知られている主鎖PLCは、式IIIのp-フェニレンポリアミドである。

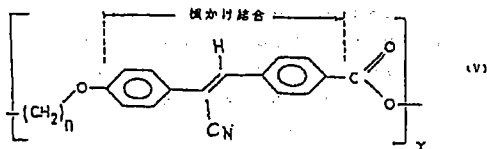


この化合物は、やや柔軟な基幹の重大な要素がなく、本発明のポリマーではないことに注意。

一般に、やや柔軟なネマチック主鎖ポリマーは、脂肪族/芳香族のポリ(イミド)、ポリ(アミド)、ポリ(エステル)、およびそれらの組合せを順次結合することで得ることができる。

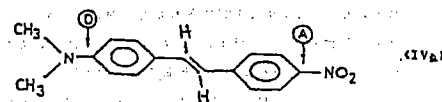
文字どおり、モノマーからモノマーへの一方向にある双極子は、例えば、式IIIのp-フェニレンポリアミド構造によって得られる。これは立体規則性の条件に適合し、ポリマーの主鎖に拍って固有の双極子が備わっている。

ある程度の柔軟性のみならず双極子もNLO結合力も、式Vのネマチックポリマー（本発明の化合物）に見られる。



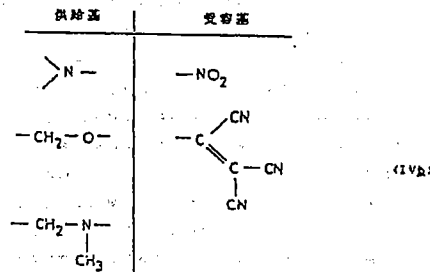
これは、上記の必要条件の全てを備えており、その製法は以下で説明する。

好ましい値、モノマーの固有のNLOの性質は、分子に即着して配列された供給体-受容体の対から得られる。古典的な例として、ジメチルアミノニトロスチルベン（特許にはDANSとして知られている）が式IVaで示される。



これは通常のNLO色素であり、DおよびA（図中に指示した）は供給体から受容体に荷電を受け渡す共役した横かけ結合によって分離されている。

各種の好ましいD-A対を以下に列挙する（式IVbに示す）。



(B) 例ポリマー系

(B1) 活性化した場合に於ける大きな応答

第四図は、鎖が、何れの場合にも、基料に結合した末端から離れた方向を向いた永久双極子能率を有する例ポリマー系の図式である。ここで、基料の不完全さ（ポリマーに於いて、 s_1, s_2, \dots の位置）はヘアピンのおじれに相当するものである。 s_1 の左から右に逐つて、基料は180°回転した（詳細は、下記の分子の必要条件の項(B3)で説明する）。全体として、鎖が大きな、有効な双極子能率を得る機構は上記の(A1)の場合と同じである；加えられた活性化された場Eに関する限り、0から s_1 までの部分は有利であり、 s_1 から s_2 の部分は不利である、...など。全体の鎖の中で上（または、状況により下）を向いている鎖の最終的な数は、一様になって大きな双極子を形成する。同じ式は、分子の幾何学が全く異なっていたとしても、正確に前記と同じ $\chi^{(1)}$ を持っている。特異な応答（単位容積当たりの値）は、有効な双極子の大きさとして増加する。一すなわち、温度が低下すると熱的に起こる不完全さが乏しくなり、応答は増加する。低い温度、従って鎖あたりの熱的に起こる不完全さの数は少ないため、上下のバイアスは、特定のE...に対して、最終的に簡単なネマチック体または例ポリマー液相が有する値のN倍の次数になる。

NLOの有利性は、鎖の上でNLO要素が基料への結合点から総べてが上または下を向いていることによって得られる。次いで、E...によって創られた大きな上下のバイアスは、全体として鎖に大きなNLO応答を与えるように作用し、結局、 $\chi^{(1)}$ の値は、温度が低くなるにつれてNに比例してくる。

(B2) 活性化した場合による双極子の状態の形成速度

第四図において、 s_1 の右にある鎖が上の位置になるように回転する場合、主鎖の基料が回転する場所 s_1 は、実際には右に移動する。おじれの不完全さが移動する機構は、鎖の新しいおじれ（従って、無状態）領域の創造を含まない。これは局所的な過程であって、全体の鎖の運動ではない。それ故に遅やかである。これは、また不利な鎖を有利な鎖に転換する方法でもある。第五(a)および(d)図は、全部の鎖が上または下を向いている。全体として鎖を回転して（第四図に示すE...に関して）不利な(a)から有利な(d)に逐つと、従来の技

術における既知の場合と同じ問題が生じる。しかしながら、(a)は、鎖を逐次的に動かすことによって段階的に改善され、(a)→(b)→(c)の順序（それから最終的には(d)になる）は逐次的に付いた数段階を示している。移動する欠陥は、動かされた鎖の軌跡をその背後に残して得られる。この応答の時間の尺度は、H.LiuとM.Warner [Liquid Crystals, 4, 325 (1989)] によって計算されており、主な応答の機構が鎖の全長にわたる不完全さの拡散であるとする、約重合度の二乗である。これは、ネマチック状態の場における既知分子がそのまま回転する時間の尺度よりも遅い（例えば、棒ケースの中のPBLGまたはそのまゝの回転は、上記の第五(a)および(d)図の説明に該当しない）。

これらのポリマー系は、ガラス形成およびその他の微視的長所において、従来の技術分野の技術者にはよく知られている。これらのポリマーは、鎖の間の鎖に付いた立体化学の結合力の点で異なっており、大きな双極子として作用することができる。

(B3) 分子の必要条件の明記

本質的な分子の必要条件は、立体的に当面する鎖の間のおじれの結合の剛性であり、双極子の方向における相関性が鎖に沿って導入されることである。これは、ネマチック状態の場、および主鎖ケース(A)の中の鎖の大部分が協力的に作用させようとする基料の曲げに対する抵抗に正確に似ている。

文献に記載されている例ポリマー液相は、鎖を立体的規則的に基料に結合することに何らかの特別な考慮を払って作られていない。従って、抽算した（おじれていない）状態においても、鎖は主鎖に沿って上下の方向に固定されずに配列される。この無作為の状態の例として、(a)ネマチック体および(b)スメクチック体が第一図に略記されている。

第二(c)図は、基料上のそれぞれの炭素原子に、立体化学的に異なる可能な点に結合基XおよびYを有する脂肪族の基料を示す。簡単のために、C-C結合が $-(CX_1Y_1)-(CX_2Y_2)-\dots-(CX_nY_n)-$ の形である基料を考える。式中 $Y_1-(CX_1Y_1)-$ 単位はモノマーの中にあり、 X_1, \dots, X_n または Y_1, \dots, Y_n の一方は炭素である。この総べてがトランス配位が第二(c)図

に示されており、Yは鎖（中間に張りだした例鎖）である。

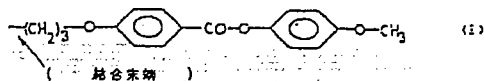
この例で、置換基 X_1 および Y_1 はエネルギーが最低の総べてがトランスの配位であると仮定する。必要條件は、鎖が等価な点、例えば第二(a)図に示すように Y_1, Y_2, Y_3, \dots に結合していることである（図面を明快にするため図式には、やや柔軟なスパーサーは削除した）。簡単なモデルから得るように、総べてがトランス配位の中で平行な連続した鎖において、結合はすべての二番目（または2の倍数）の炭素原子、すなわち、 $n=2, 4, \dots$ で起こり、結合基の間に立体的規則的でないなければならない。次いで、第二(b)図に示すように、上と下との間に境界を画するには、連続している鎖をつなぐ結合が、無理に不自然な方向を取らされるのでおじりのエネルギーを要する。これらの環境下で、第二(b)図におけるおじれは、Gunnのヘアピンの意味で、主鎖における不完全さであり、GunnおよびWarnerの分析（上記引用文献）が適用できる。これをもっと詳細に観察すると、二つの連続的な鎖を、最初の平行な状態から逆平行の状態にむくことは、連続する炭素原子間の結合を0°から約60°まで回転することである。この範囲内で、これらの結合の回転ポテンシャルは、連続的にその極限まで増加する。これらの角度は、本質的に結合の回転ポテンシャルを定義することである。従って、二つの比較のおじれた鎖の全回転ポテンシャルは、鎖をつなぐ結合に相当するポテンシャルの総計として測定され、鎖が逆平行にある場合の最大値まで増加する。この過程はおじれと混同されるが、そうではないことを上記の説明は示唆している：鎖をおじり続けると結合間の相対角度を減少するので、全角が2πになるまで、基料の周りを同じ方向にさらに回転すると基料は低いエネルギーの総べてがトランスの配位に戻り、 $\theta=\pm\pi$ の回転角は $\theta=0$ に等しくなる。 π の二回転は最終的に影響がなく、二つのこのような状態は、最初に $\theta=\pm\pi$ で回転したと云う意味とは別に、一様になって互いに消滅する。このような過程は、偶然とおじれとして記載される。鎖の間のおじれは、最低の回転エネルギー状態から結合がひずみを生ずるエネルギーを要するので、度々おじれには、余りエネルギーを要しない（第三図参照）。一般にこれは、0からπまで変化するθで表す鎖の角度の変換率の二乗に比例するおじれのエネルギーによって近似される。第四および五図におけるはつきりした境界線は、これらの

場合の概念上の理想化したものである。これが許容される理由は、欠陥の中での特徴的な変位の領域が、それらの間の距離よりも遙かに小さいからであり、論議はGunnとWarner、およびWarnerとLiu（上記引用文献）によって詳細に述べられている。基料に沿った結合点は互に分かれていないので、基料がおじれて連続した鎖のおじれの状態を本質的に無作為に上または下にするのは容易である。基料に関するおじれと曲がりの係数は、同じ立体化学的な配列を誇っているもので、基料の曲がりが、鎖が結合している鎖によって方向的に制限されている範囲が不利な状態であるとする、おじれの自由度に対する制限も理解できるであろう。

現在の合成経路で明確な特性を持たないタクチシティー（立体的規則性）を有するコムを生成するのは、比較的複雑な問題である。明らかに、上記の必要條件は、高度に立体的特異的な重合法、特に高度なアイソタクチシティー（理想的には100%）を有する高分子を生成する重合法によって生成された分子を必要とする。基本的には、アクリレート類およびメタクリレート類の立体的特異的な重合のために開発された方法が用いられる。さらに、アニオン重合によって作られるポリジエン類の立体化学は、溶媒の極性を適当に変えることによって大きく影響されることも知られている。

おじりに対しやや柔軟性を有する分子の基料の例としては、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、同じ族の関連物質、およびポリシロキサン類（住みして置換された、例えばポリ（ジ）メチルシロキサン）が挙げられる。

各々の鎖における双極子は、同じ方向を向いていること一すなわち、鎖に対して常に近付くか、または常に離れていることが要求される。これは、鎖に内蔵された双極子を有するコムポリマーでは普通に見られるものである。通常使用される最も簡単な分子の鎖は、上記の要件を満たしている。その理由は、鎖の末端が化学的に識別され（末端がいつも一方に結合し、反対方向に結合していないことを証明する）、双極子能率を内蔵している（ネマチック状態にある鎖の方向の反転に一致する同電和の低局所成分の存在によって証明される）からである。従って、古典的な芳香族エステル（およびそれらの異形）の何れを用いてもよく、その例に式1で示される。



この場合、D-Aの対を有しており（上記で説明したように、双極子に同じで独自の方向性を持っている）、固有のNLO力を供給するものでなければならない。これらは、(A)の項で要約し説明したのと同じ数値のDおよびAの要素を利用することができる。

式Vの物質は、以下の合成工程により合成された（第三シートに示した図式による）。

第一工程：式Aの化合物の製造

金属ナトリウム0.23g（0.01モル）および無水エタノール5mlを、二重底面の試験管を備えた25ml容の乾燥したフラスコ中で混合した。ナトリウムが完全に溶解した後、無水エタノール5mlに溶解した4-ヒドロキシベンジルシアン1.33g（0.01モル）の溶液を、攪拌下に加え、次いで11-プロモウンデカ-1-オール3.75g（0.015モル）を加えた。添加終了後、反応混合物を6時間、還流した。エタノールをロータリーエバポレーターで除去し、残渣にエーテル50mlを加え、得られた溶液を10%水酸化ナトリウム水溶液（3×5ml）、1Mの塩酸水溶液（3×5ml）および水（3×5ml）にて洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥したエーテル溶液を留去して粗生成物を得、これをシリカのカラム（6cm×2cm）により、抽出液としてエーテルと酢酸エチルエステル7:3混合液を用いて抽出し、精製した。式Aの化合物2.03g（0.0067モル、6.9%）が、融点78℃の白色の結晶として得られた。

元素分析値（ $C_{11}H_{13}NO_2$ として）：

実験値：C, 75.01; H, 8.55; N, 4.46%。

計算値：C, 75.25; H, 8.57; N, 4.62%。

質量スペクトル（ m/e ）：303（ M^+ ）。

IRスペクトル ν_{max} , cm^{-1} ：2238（ $C\equiv N$ ）。

NMRスペクトル [$CDCl_3$, ppm; 内部標準：TMS]：

7.3 (d, 2H); 6.9 (d, 2H); 4.0 (t, 2H);

計算値：C, 77.69; H, 7.43; N, 3.36%。

IRスペクトル ν_{max} , cm^{-1} ：2210（ $C\equiv N$ ）；1710（ $C=O$ ）。

NMRスペクトル [$CDCl_3$, ppm; 内部標準：TMS]：

8.1 (d, 2H); 7.6 (d, 2H); 7.4 (s, 1H);

6.9 (d, 2H); 4.3 (t, 2H); 4.0 (t, 2H);

1.2 (b, 18H)。

3.8 (s, 2H); 3.7 (t, 2H); 2.2 (s, 1H);
1.4 (b, 18H)。

第二工程：式Bの化合物の製造

4-カルボキシベンズアルデヒド2g（0.013モル）を、無水エタノール25ml中のナトリウム（0.28モル）溶液に加えた。この溶液に、式Aの化合物4g（0.013モル）を加え、窒素気流中、得られた反応混合物を3日間攪拌した（磁気攪拌装置）。混合物を0.1Mの塩酸水溶液（2000ml）に追加し、析出した固体の沈殿物を濾過し、アセトン（5×500ml）で洗い、減圧（20℃/10⁻³mmbar）で乾燥して式Bの化合物4.32g（0.01モル、72%）を結晶性の固体として得た。この生成物は127℃で、液相中に溶解した。

元素分析値（ $C_{17}H_{15}NO_4$ として）：

実験値：C, 74.48; H, 7.78; N, 2.95%。

計算値：C, 74.48; H, 7.58; N, 3.20%。

IRスペクトル ν_{max} , cm^{-1} ：2215（ $C\equiv N$ ）；1665（ $C=O$ ）；
3500-2200（水素結合）。

NMRスペクトル [(acetone- d_6), ppm; 内部標準：TMS]：

8.1 (d, 2H); 8.0 (d, 2H); 3.3 (s, 1H);

1.8 (b, 18H)。

この化合物の純度は、HPLCを用いて分析した。単一の鋭いピークが観測された。

第三工程：式5の化合物の製造

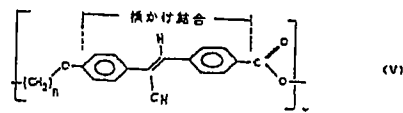
第二工程で得られた式Bの生成物4.35g（0.010モル）、N-ジシクロヘキシルカルボジイミド2.08g（0.010モル）、および4-ピロリジノピリジン0.015g（0.0001モル）を無水ジクロロメタン200mlに溶解した溶液を、窒素気流中、24時間還流した。混合物を濾過し、アセトン（5×1000ml）で洗浄し、減圧（20℃/10⁻³mmbar）で乾燥し、式Vの所望の化合物を淡黄色の固体として得た。

元素分析値（ $C_{27}H_{31}NO_4$ ）として）：

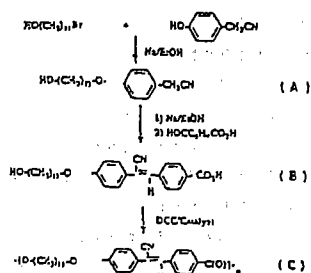
実験値：C, 77.88; H, 7.34; N, 3.56%。

請求の範囲：

- (a) 複数の非線形光学（NLO）要素、および(b) 双極子の性質を有するモノマーを、それぞれ組み込むことにより、加えられた光学場の影響の下でスイッチできる素子を構成する用途に適合し、物質の非線形応答を利用する、特に高いNLO応答が、ポリマーの基幹に於てやや柔軟性を有するメタチックポリマーの液晶である物質、およびポリマーにNLO要素と双極子要素を立体規則的かつ同一方向に配向させて組み込むことによって達成されることを特徴とするNLO応答および極性化された配向性の両方を有するポリマー液晶物質。
- 主鎖（ウォーム）ポリマー液晶である請求項1記載の物質。
- ある程度の柔軟性が、脂肪族の結合を含む基幹によって達成される上記の請求項の何れかに記載の物質。
- 基幹の構成成分が、(主鎖ポリマーの場合) 脂肪族または芳香族のポリ（アミド）、ポリ（イミド）、またはポリ（エステル）であり、(側鎖ポリマーの場合) ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリシロキサンまたはポリ（ジ）メチルシロキサンである上記の請求項の何れかに記載の物質。
- ポリマーが側鎖ポリマー液晶である場合、側鎖が芳香族エステルであるポリメタクリレートを基幹として有する上記の請求項の何れかに記載の物質。
- ポリマーが主鎖ポリマー液晶である場合、基幹中のNLO要素が、共役橋かけ結合によって分離された供結体/受結体の何れから割られる請求項1ないし4の何れかに記載の物質。
- ポリマーが、それぞれNLO要素を含むモノマーよりなる上記の請求項の何れかに記載の物質。
- ポリマーが、それぞれNLO要素を含みさらに双極子の性質を有するモノマーよりなる上記の請求項の何れかに記載の物質。
- 式Vを有する請求項8記載の物質。



10) 次の合成図式に記載の工程による請求項8記載の物質の製造法。



11) 請求項10記載の工程によって作られる請求項8記載の物質

12) 請求項1ないし9および11の何れかに記載の物質から構成されるNLO応答素子。

區 原 則 來 報 告

[illegible]

國 原 瑪 玉 報 告

<small> IN DOCUMENTS EXEMPTED FROM RELEASE (CONTINUED FROM THE PREVIOUS SHEET) </small>		
<small>Category</small>	<small>Section of Document, page numbers, entry information, or full document description</small>	<small>Exemption or Other</small>
X	EP, A. 0230898 (CELANESE CORP.) 5 August 1987 see abstract	1-23
	--	
X	EP, A. 0231770 (CELANESE CORP.) 12 August 1987 see abstract	1-23
	--	
A	The Journal of Chemical Physics, vol. 65, no. 5, 1 September 1976, American Institute of Physics, B.F. Levine et al.: "Second order hyperpolarisability of a polypeptide alpha-helix: Poly-gamma-benzyl-L- glutamate", pages 1989-1993, see abstract (cited in the application)	1

Patent Document Filed in month/year	Publication date	Patent Family (number(s))	Publication date
EP-A- 0244288	01-11-87	FR-A, B JP-A- 2597309 62243604	16-10-87 24-10-87
EP-A- 0235506	09-09-87	US-A- 4694066 JP-A- 62390223	15-09-87 28-08-87
US-A- 4779961	25-10-88	EP-A- 0284706 JP-A- 63312304	14-12-88 20-12-88
EP-A- 0230898	05-08-87	US-A- 4835235 JP-A- 62390208	30-05-89 20-08-87
EP-A- 0231770	12-08-87	JP-A- 62261419 US-A- 4851502 US-A- 4810338 US-A- 4795664	03-09-87 25-07-89 07-03-89 03-01-89